

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
10 DE 44 40 051 C 1

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 23 C 14/06**  
C 23 C 30/00  
// F16J 9/26

21 Aktenzeichen: P 44 40 051.9-45  
22 Anmeldetag: 9. 11. 94  
43 Offenlegungstag: —  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 21. 3. 96

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Kabushiki Kaisha Riken, Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:

Kuhnen, R., Dipl.-Ing.; Wacker, P., Dipl.-Ing.  
Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Fürniß, P., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Brandl, F., Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte;  
Hübner, H., Dipl.-Ing., Pat.- u. Rechtsanw.; Winter,  
K., Dipl.-Ing.; Roth, R., Dipl.-Ing.; Röß, W.,  
Dipl.-Ing.Univ.; Kaiser, J.,  
Dipl.-Chem.Univ.Dr.rer.nat.; Henninger, B., Dipl.-Ing.  
Univ., Pat.-Anwälte, 85354 Freising

72 Erfinder:

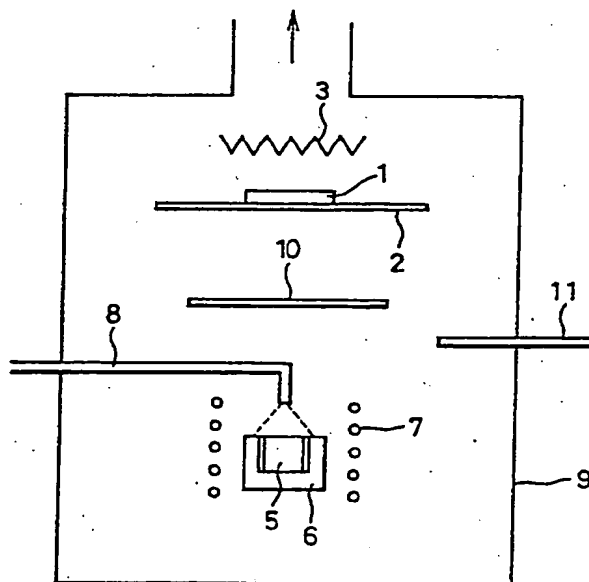
Ooya, Masaki, Kashiwazaki, Niigata, JP

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 41 12 422 A1  
JP 62-120471 A, Pat. Abstr. JP, C-456, 14.11.87,  
Vol. 11, No. 349;  
JP 03-134158 A, Pat. Abstr. JP, C-864, 03.09.91,  
Vol. 15, No. 345;

64 Verschleißbeständige Beschichtung

57 Verschleißbeständige Beschichtung, die auf der Oberfläche eines Substrats (1) eines gleitfähigen Teils vorgesehen ist und eine Zusammensetzung aus Chrom und Stickstoff enthält, die in demjenigen Bereich der Beschichtung, der die Oberfläche des Substrats (1) berührt, Chromnitrid ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Chromanteil der Beschichtung von der Oberfläche des Substrats (1) zur Oberfläche der Beschichtung hin kontinuierlich zunimmt.



DE 44 40 051 C 1

DE 44 40 051 C 1

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf eine verschleißbeständige Beschichtung gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

5 Eine verschleißbeständige Beschichtung gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 ist aus der JP 03-134158 A bekannt. Diese Druckschrift offenbart eine verschleißbeständige Beschichtung, die auf der Oberfläche eines Substrats in Form eines Kolbenrings vorgesehen ist und eine Zusammensetzung aus Chrom und Stickstoff enthält. In demjenigen Bereich der Beschichtung, der die Oberfläche des Kolbenrings berührt, besteht sie aus Chromnitrid (nämlich einer CrN-Schicht). Um Ungleichmäßigkeiten in der äußeren Oberfläche der Chromnitrid-Beschichtung auszugleichen und dadurch bessere Gleiteigenschaften zu erzielen, wird im Falle der aus dieser  
10 Druckschrift bekannten Beschichtung weiterhin eine sehr dünne Chromschicht aufgebracht, deren Dicke so gewählt ist, daß sie zumindest die "Täler" der Chromnitrid-Schicht ausfüllt.

Ein Nachteil dieser bekannten Beschichtung liegt darin, daß die äußere Chromschicht vergleichsweise dünn ist, so daß bereits nach kurzer Zeit Verschleiß auftritt, durch den die anfänglichen Gleiteigenschaften verschlechtert werden. Die Verschleißbeständigkeit der bekannten Beschichtung ist somit relativ gering.

15 In der JP 62-120471 A wird vorgeschlagen, auf ein Substrat in Form eines Kolbenrings eine Gleitbeschichtung aufzubringen, die aus einer Mischung aus metallischem Chrom und Chromnitrid gebildet ist. Zur Verbesserung der Haltbarkeit des Kolbenrings werden an der oberen, unteren und inneren Fläche des Kolbenrings zwei nitridbehandelte Schichten ausgebildet; diese zwei Schichten stellen allerdings keine Gleitflächen dar.

20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Beschichtung gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 derart weiterzubilden, daß unter Beibehaltung guter Gleiteigenschaften eine möglichst hohe Verschleißbeständigkeit erzielt ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit der im Kennzeichnungsteil des Anspruchs 1 angegebenen Maßnahme gelöst.

25 Die Erfindung schlägt demnach vor, den Chromanteil der Beschichtung von der Oberfläche des Substrats zur Oberfläche der Beschichtung hin kontinuierlich zu erhöhen. Diese Maßnahme ermöglicht es, die Verschleißbeständigkeit der Beschichtung auf einem äußerst hohen Wert zu halten. Gleichwohl werden sehr gute Gleiteigenschaften erzielt.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

30 Die Erfindung wird nachstehend anhand der Beschreibung von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert. Es zeigt:

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Anlage zur Ionenauftragsbeschichtung, wie sie zur Erzeugung einer erfindungsgemäßen Beschichtung verwendet wird;

35 Fig. 2 einen Schnitt durch die Beschichtung, wie sie in einer Testreihe in den Beispielen verwendet und erfindungsgemäß geschaffen wurde;

Fig. 3 die Ergebnisse der Testreihe der Beschichtung in Fig. 2;

Fig. 4 die Ergebnisse des Verschleißtests der bei verschiedenen Partialdrücken des Stickstoffs durch Ionenauftrag entstandenen Beschichtung; und

Fig. 5 die Härteverteilung der erfindungsgemäßen Beschichtung.

40 Die erfindungsgemäße Beschichtung weist in der äußeren Oberfläche weiches Chromnitrid oder Chrom auf, das eine gute Verformbarkeit hat und ferner ein am Substrat anliegendes hartes Chromnitrid, das nach der Aushärtung gute Eigenschaften hinsichtlich der Verschleißfestigkeit aufweist. Bei einer Anwendung an einem Kolbenring wird ein Gleitpartner, z. B. ein Zylinder, nicht beschädigt und die Eigenschaften des keramischen Chromnitrids können genutzt werden. Wenn jedoch die Keramik ein Metall an der Schnittstelle zwischen dem  
45 Substrat und der Beschichtung berührt, gibt es möglicherweise ein Problem mit der Adhäsion der Beschichtung. In diesem Fall wird das Chromnitrid mit seinen guten Eigenschaften hinsichtlich der Verschleißfestigkeit nicht auf die Substratgrenze aufgebracht, statt dessen aber wird eine Schicht aus Chrom, die keinen Stickstoff enthält, zuerst auf die Oberfläche des Substrats und danach eine Schicht mit Chromnitrid entsprechend der vorliegenden Erfindung aufgebracht. Da der Wärmeausdehnungskoeffizient dieser Chromschicht annähernd gleich der des  
50 Substrats ist, wird die Chromschicht kaum der Wirkung von Wärmespannungen ausgesetzt und haftet fest am Substrat. Zusätzlich kann die Beschichtung aufgrund ihrer Weichheit als Gleitoberfläche eines Gleitstücks unter harten Bedingungen verwendet werden.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen anschaulich erläutert.

In der Fig. 1 ist die verwendete Anlage zur Ionenauftragsbeschichtung dargestellt. Ein Substrat 1, der von einer Substrathaltevorrichtung 2 abgestützt wird, wird durch eine Heizvorrichtung 3 erwärmt und durch einen in  
55 der Zeichnung nicht dargestellten Wärmeregler auf einer bestimmten Temperatur gehalten. Ein wassergekühlter stählerner Schmelztiegel 6, in dem ein Metall 5 als Verdampfungsquelle aufbewahrt wird, ist in einem Behälter 9 unter dem Substrat 1 angeordnet. Ein Rohr bzw. eine Leitung 11, die Stickstoffgas in den Behälter 9 einführt, und eine Elektronenkanone 8, die zum Verdampfen des Metalls 5 verwendet wird, sind in einer  
60 Seitenwand des Behälters 9 angeordnet. Eine Fokussierspule 7 ist rund um den Schmelztiegel 6 angeordnet, um die Elektronen der Elektronenkanone 8 auf das zu verdampfende Metall 5 zu lenken. Der Druck im Behälter 9 wird durch eine nicht dargestellte Vakuumpumpe verringert und zwischen dem Schmelztiegel 6 und der Substrathaltevorrichtung 2 ist eine Blende 10 angeordnet. Nach dem Einbringen einer als Substrat dienenden rostfreien SUS 440C Stahlplatte mit den Abmessungen 50·50·10 mm in die Anlage, und dem Erzeugen eines  
65 Vakuums im Behälter 9, wird Argongas durch die Leitung 11 in den Behälter 9 geführt und der Druck im Behälter 9 auf 13,3 Pa reduziert. Die Oberfläche des Substrats 1 wird dann durch elektrische Entladung gereinigt, wobei das Substrat 1 als Kathode verwendet wird. Als nächstes wird das Substrat 1 auf 400°C erwärmt und der Druck im Behälter 9 auf  $6,65 \cdot 10^{-3}$  Pa verringert. Anschließend wird das im Schmelztiegel 6 angeordnete Chrom 5

durch einen darauf gerichteten Elektronenstrahl der Elektronenkanone 8 verdampft. Der Partialdruck des Stickstoffs im Behälter 9 wird durch das Einbringen von Stickstoffgas über die Einführleitung 11 auf  $266 \cdot 10^{-3}$  Pa gebracht, und die Dampfablagerung durch das Öffnen der Blende 10 durchgeführt. Diese Bedingungen werden für zwei Minuten beibehalten. Der Druck des Stickstoffgases wird über 20 Minuten hinweg fortwährend bis auf  $133 \cdot 10^{-4}$  Pa verringert, wobei der Partialdruck des Stickstoffs gegen Null geht, und dieser Partialdruck wird dann für zwei Minuten beibehalten und die Blende 10 geschlossen. Anschließend wird das Substrat 1, auf dessen Oberfläche sich der Metaldampfüberzug gebildet hat, aus dem Behälter 9 entfernt. Die anschließende Prüfung wird an dem so gebildeten Metaldampfüberzug durchgeführt.

#### (1) Untersuchung der Streuung des Stickstoff- und Chromanteils mit einem Röntgenstrahlmikroanalysator

Zur Prüfung der durchschnittlichen Schwankungen des Anteils oder der Menge des Chroms und des Stickstoffs in der Beschichtung wurde eine Probe in senkrechter Richtung zur Oberfläche abgetrennt und eine Testreihe des Inneren der Oberflächenbeschichtung durchgeführt (Fig. 2 und 3). Der Chromanteil in der Beschichtung war in den inneren, das Substrat kontaktierenden, Abschnitten geringer und stieg bei Annäherung an die Oberfläche an. Ferner war der Stickstoffanteil in der Beschichtung am höchsten im inneren, das Substrat kontaktierenden, Abschnitt und sank bei Annäherung an die Oberfläche ab.

#### (2) Untersuchung der Zusammensetzung der äußersten Oberfläche mit einer Röntgenstrahlbeugungsanalyse

Aus den Ergebnissen der Röntgenstrahlbeugungsanalyse und dem ASTM-Verfahren läßt sich nachweisen, daß die äußerste Oberfläche im Metaldampfüberzug aus Cr + Cr<sub>2</sub>N besteht.

#### (3) Untersuchung der Zusammensetzung des Schnitts mit einer Röntgenstrahlbeugungsanalyse

Wie oben erwähnt, ändert sich die chemische Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Beschichtung fortwährend von der Innenseite zur Oberfläche. Es wird deshalb angenommen, daß die Art der die Beschichtung ausbildenden Phase in ihrer Beschaffenheit von der Innenseite zur Oberfläche auf natürliche Weise verändert wird. Zur Prüfung der die Beschichtung ausbildenden Phasen wurde eine Untersuchung mit einer Röntgenstrahlbeugungsanalyse durchgeführt, und zwar unter Verwendung einer jeweils bei einem feststehenden Partialdruck des Stickstoffs im Bereich von  $39,9$  bis  $266 \cdot 10^{-3}$  Pa erzeugten Beschichtung (mit Ausnahme des Stickstoffpartialdrucks entsprachen die herrschenden Bedingungen denen im oben erläuterten Beispiel). Die Untersuchungsergebnisse sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Probe	Partialdruck des Stickstoffs	Zusammensetzung der Beschichtung	Härte des Beschichtungsabschnittes
A	$266,0 \cdot 10^{-3}$ Pa	CrN, Cr <sub>2</sub> N	Hv 1895
B	$199,5 \cdot 10^{-3}$ Pa	CrN, Cr <sub>2</sub> N	Hv 1832
C	$133,0 \cdot 10^{-3}$ Pa	Cr <sub>2</sub> N	Hv 1722
D	$93,1 \cdot 10^{-3}$ Pa	Cr, Cr <sub>2</sub> N	Hv 1507
E	$39,9 \cdot 10^{-3}$ Pa	Cr	Hv 1291

Die erfindungsgemäße Beschichtung wurde unter Bedingungen erzeugt, in denen der Partialdruck des Stickstoffs anfänglich  $266 \cdot 10^{-3}$  Pa betrug und dann allmählich verringert wurde. Eine Dampfablagerungsschicht, die Chrom-Nitrid und Chrom enthält, ist auf einer Dampfablagerungsschicht, die nur Chrom-Nitrid enthält, ausgebildet. Ferner ist darauf nur eine Chromschicht geformt. Es erschließt sich aus der Tabelle, daß die Chromkonzentration von der Innenseite der Beschichtung zur Oberfläche fortwährend zunimmt. Diese Untersuchung stimmt mit dem Ergebnis der erwähnten Testreihe mit dem Röntgenstrahlmikroanalysator überein.

#### (4) Härteuntersuchung eines Abschnitts der Beschichtung

Der abschnittsweise Härteverlauf der erfindungsgemäßen Beschichtung ist in Fig. 5, und die Härte der Abschnitte A bis E der Beschichtung des vorangegangenen Beispiels in der Tabelle 1 dargestellt. Es wurde festgestellt, daß die Härte von der Trägerschicht zur Oberflächenschicht hin allmählich abnimmt, und weiterhin wurde festgestellt, daß sich die Härte der Beschichtung von der Innenseite zur Oberfläche fortwährend verringert und die Beschichtung allmählich weich wird, denn die Härte stimmt im wesentlichen mit der Härte in den in Tabelle 1 gezeigten Proben A bis E überein.

## (5) Verschleißtest

Ein Verschleißtest wurde unter Verwendung von Schwefelsäure mit einem PH-Wert von 2,5 als Schmiermittel und eines FC-25 Materials (ein Gußeisen mit Zugfestigkeit von 25 kgf/cm<sup>2</sup> entsprechend JIS) für den beteiligten Zylinder unter den Bedingungen einer Last von 2 kg und einer Reibgeschwindigkeit von 0,2 m/sec durchgeführt, wobei eine Nadeltrommelanlage eingesetzt wurde, in der die in der genannten Röntgenstrahlbeugungsanalyse verwendete Probe als Nadel bzw. Stift Anwendung fand. Als Vergleichstest wurde der gleiche Versuch mit einer hartchrombeschichteten Nadel bzw. Stift durchgeführt. Die Testergebnisse sind in Fig. 4 dargestellt.

Man erkennt, daß die erfindungsgemäße Beschichtung im Vergleich zu der Hartchromschicht gute Eigenschaften der Verschleißfestigkeit in den von der Beschichtungsoberfläche entfernten Bereichen aufweist. Ferner kann festgestellt werden, daß der Eigenverschleiß im Vergleich mit den Proben A und C groß wird, wenn der Partialdruck des Stickstoffs so gering wird wie in Probe E, aber das Ausmaß der Abnützung am beteiligten Zylinder verkleinert sich. Der eigene Verschleiß ist gering in den Proben A und C. Der Zylinder ist jedoch mehr abgenutzt als vergleichsweise in E. Entsprechend kann bei einer Verwendung der Erfindung für einen Kolbenring und andere Gleitstücke festgestellt werden, daß eine Beschichtung geschaffen wurde, mit der das beteiligte Material nicht abgenutzt wird und bei der nach der Aushärtung die Verschleißfestigkeitseigenschaften mit einer Beschichtung wie in A und C, die eine geringe Selbstabnutzung aufweist, erhalten bleiben. Wenn jedoch eine Beschichtung geschaffen wird, in der die Zusammensetzung nicht allmählich, sondern statt dessen schroff wechselt (wenn z. B. eine Schicht E unmittelbar auf einer Schicht A ausgebildet ist), so werden die Härteschwankungen groß und der Verschleiß des Partnerteils erhöht sich.

In einer erfindungsgemäßen Beschichtung, die Chrom und Stickstoff enthält und auf einer Gleitsubstratoberfläche eines Gleitstücks oder einer Gleitkomponente, ausgebildet ist, steigt die Chromkonzentration allmählich von der Substratoberfläche in senkrechter Richtung an und die Oberfläche der Beschichtung ist aus Chrom gebildet. Dann wird das beteiligte Material nicht abgenutzt und die Verschleißfestigkeitseigenschaften der Beschichtung selbst sind aufgrund der harten stickstoffhaltigen Innenseite der Beschichtung gut. Bei einer Verwendung für ein Gleitstück, wie einen Kolbenring, in dem eine hohe Leistungsfähigkeit gefordert ist, wird eine Beschichtung mit einer guten Verschleißfestigkeit und guter anfänglicher Verformbarkeit erreicht.

## Patentansprüche

1. Verschleißbeständige Beschichtung, die auf der Oberfläche eines Substrats (1) eines gleitfähigen Teils vorgesehen ist und eine Zusammensetzung aus Chrom und Stickstoff enthält, die in demjenigen Bereich der Beschichtung, der die Oberfläche des Substrats (1) berührt, Chromnitrid ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Chromanteil der Beschichtung von der Oberfläche des Substrats (1) zur Oberfläche der Beschichtung hin kontinuierlich zunimmt.
2. Verschleißbeständige Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Beschichtung im wesentlichen aus Chrom besteht.
3. Verschleißbeständige Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Oberfläche des Substrats (1) und der Beschichtung eine Chromschicht vorgesehen ist.

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

FIG. 1\*

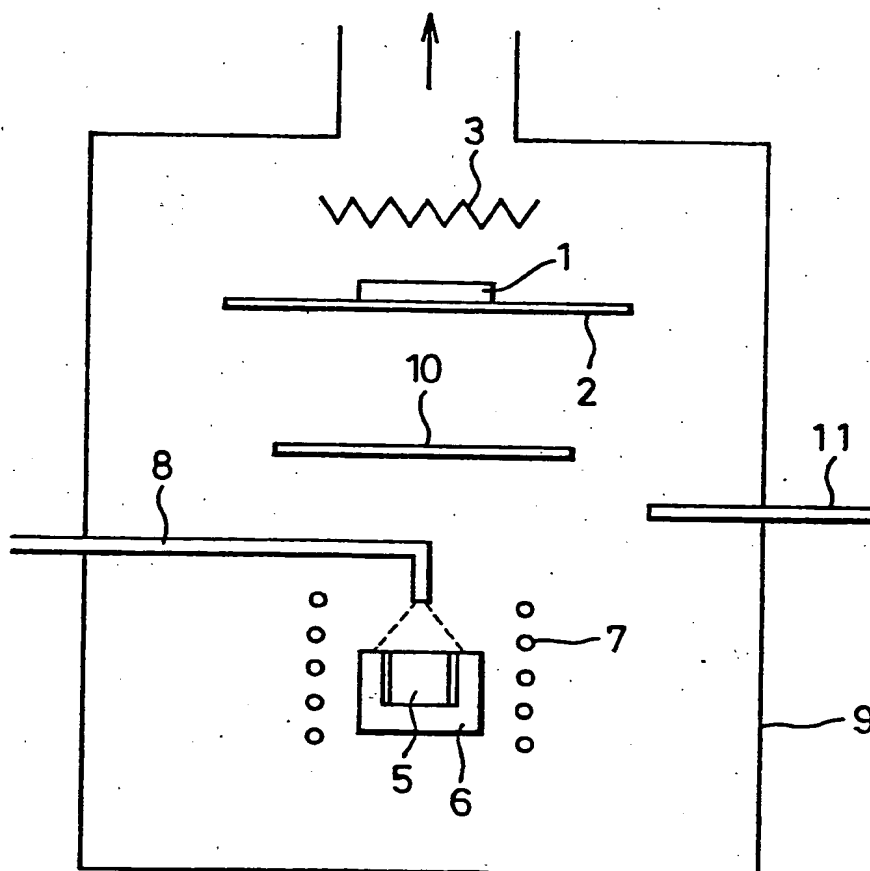


FIG. 2

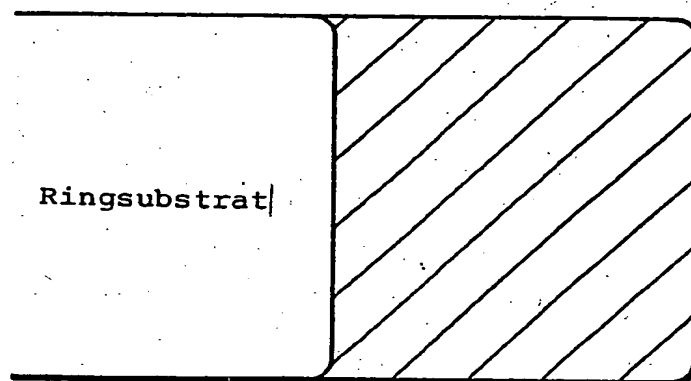


FIG. 3

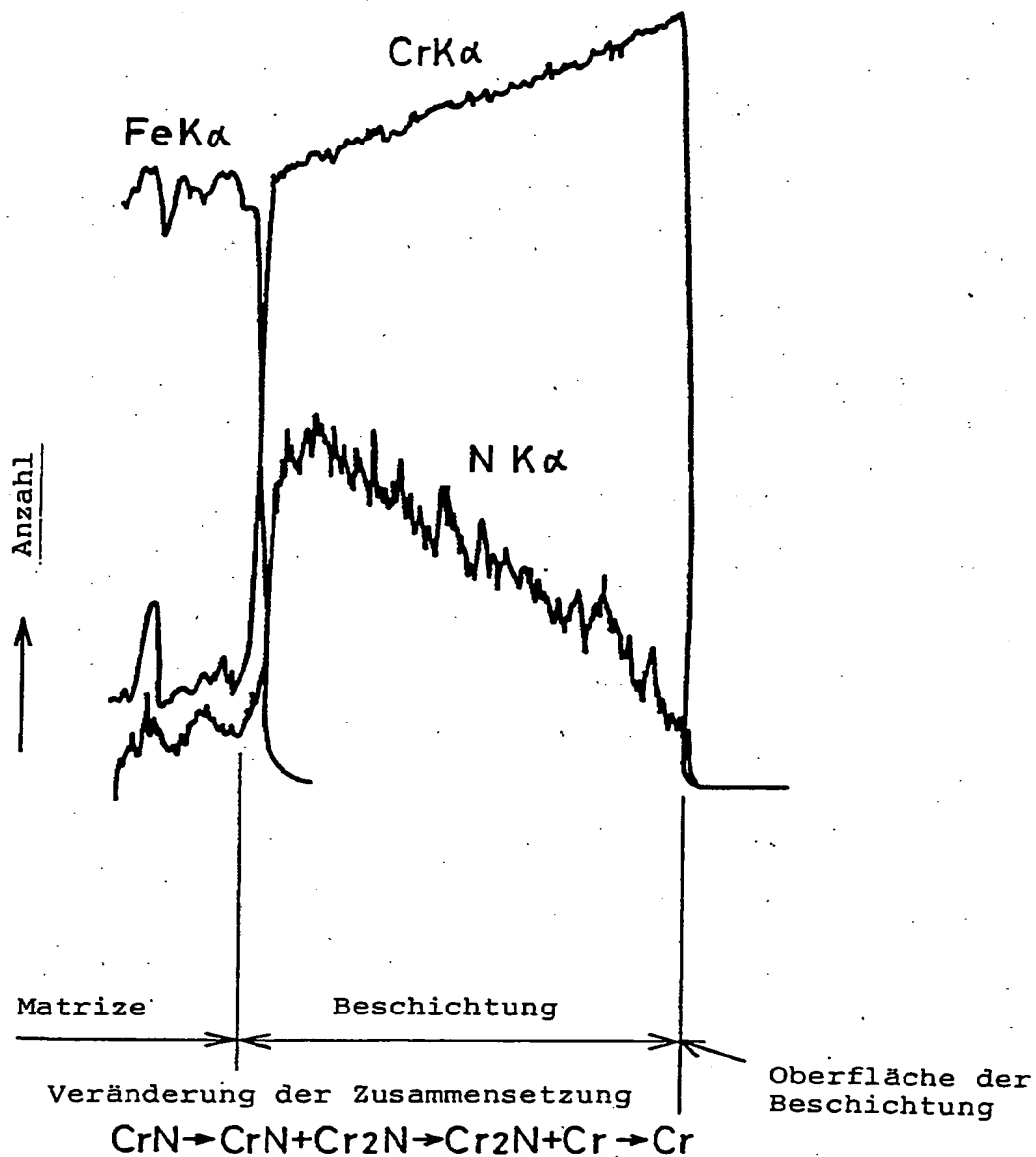




FIG. 4

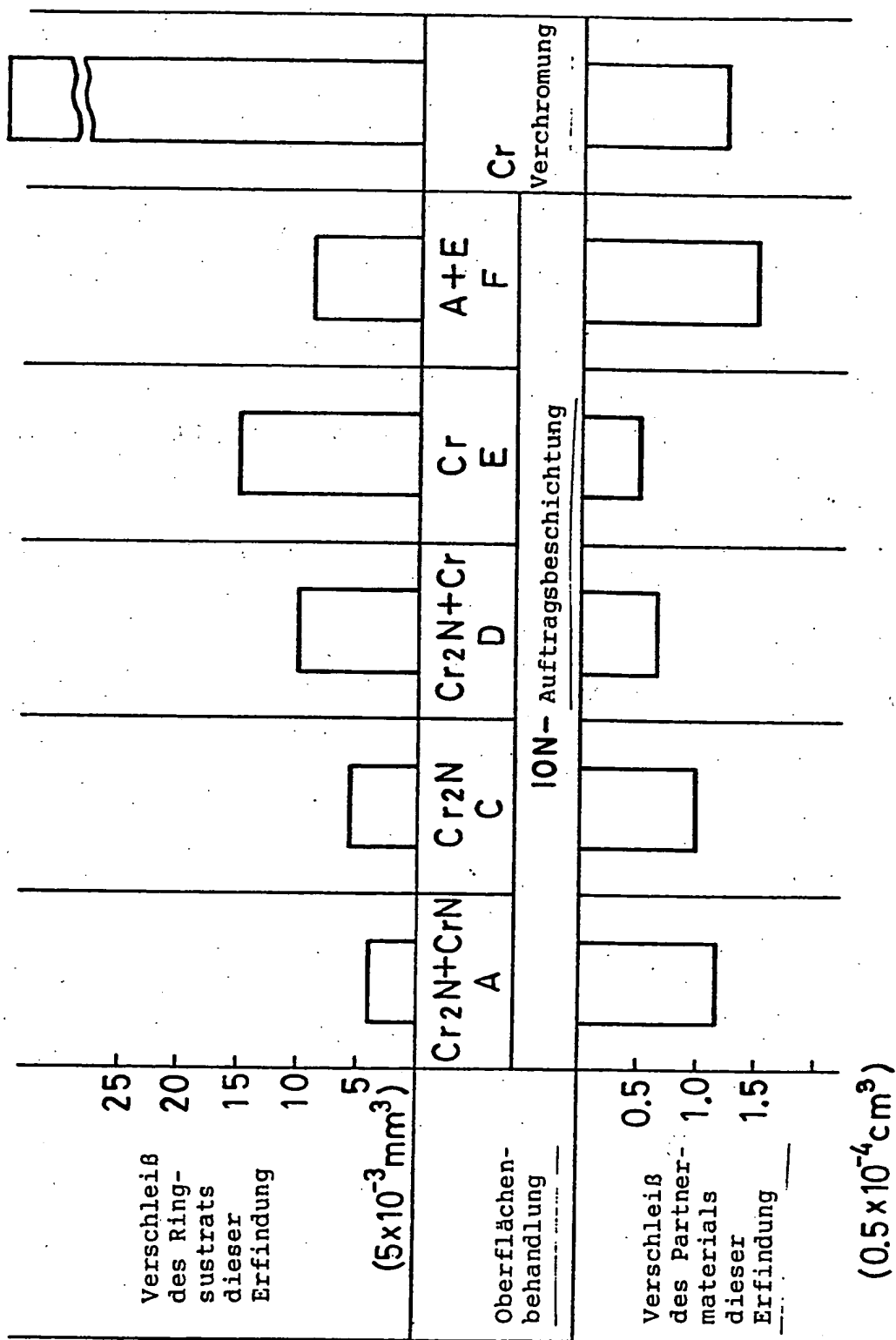


FIG. 5

